# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



# Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 54 315.1

Anmeldetag:

21. November 2002

Anmelder/Inhaber:

Cognis Deutschland GmbH & Co KG,

Düsseldorf/DE

Bezeichnung:

Emollients und kosmetische Zubereitungen

Priorität:

15.03.2002 DE 102 11 618.0

IPC:

C 07 C, A 61 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Juni 2003

Deutsches Patent- und Markenamt Der Präsident

∤m Auftrag

Heiß

## **Emollients und kosmetische Zubereitungen**

## 5

## Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neuartige dicyclische Ölkörper, kosmetische Zusammensetzungen enthaltend diese dicyclischen Ölköper sowie ein Verfahren zur Herstellung der dicyclischen Ölkörper.

## 10

15

20

ſ,

## Stand der Technik

Im Bereich kosmetischer Emulsionen für die Haut- und Haarpflege werden vom Verbraucher eine Vielzahl von Anforderungen gestellt: Abgesehen von den reinigenden und pflegenden Effekten, die den Anwendungszweck bestimmen, wird Wert auf so unterschiedliche Parameter wie höchstmögliche dermatologische Verträglichkeit, gute rückfettende Eigenschaften, elegantes Erscheinungsbild, optimaler sensorischer Eindruck und Lagerstabilität gelegt.

Zubereitungen, die zur Reinigung und Pflege der menschlichen Haut und der Haare eingesetzt werden, enthalten in der Regel neben einer Reihe von oberflächenaktiven Substanzen, vor allem Ölkörper und Wasser. Als Ölkörper/Emollients werden beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Esteröle sowie pflanzliche und tierische Öle/Fette/Wachse eingesetzt. Um die hohen Anforderungen des Marktes bezüglich sensorischer Eigenschaften und optimaler dermatologischer Verträglichkeit zu erfüllen, werden kontinuierlich neue Ölkörper und Emulgator-Gemische entwickelt und getestet.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, Emollients auf Basis von Kohlenwasserstoffen bereitzustellen, die eine sehr gute Spreitfähigkeit aufweisen. Derartige Emollients sollen ein leichtes Hautgefühl vermitteln und dermatologisch sehr gut verträglich sein.

## Beschreibung der Erfindung

30

Uberraschenderweise wurde gefunden, daß bestimmte alkylsubstituierte nicht-aromatische Dicyclen dieses Problem lösen. Gegenstand der Erfindung sind daher alkylsubstituierte nicht-aromatische Dicyclen mit der Struktureinheit der allgemeinen Formel (I),

- 5 in der die Reste R unabhängig voneinander für
  - Wasserstoff und

**(l)** 

25

- mindestens eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen
   und A für 1,2 oder 3 Ring-C-Atome steht, die jeweils mit zwei Resten R substituiert sind.
- Bevorzugt sind die alkylsubstituierten nicht-aromatischen Dicyclen, mit 5 oder 6 C-Atome im Ring. Besonders bevorzugt sind Fünf- oder Sechsring-Dicyclen, ganz besonders bevorzugt Hexamethylcyclopentan und -cyclohexan.
- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von alkylsubstituierten nicht-aromatischen Dicyclen gemäß der allgemeinen Formel (II), dadurch gekennzeichnet, daß man
  - (a) nicht-aromatische alkylsubstituierte Cycloalkanone der allgemeinen Formel (II)

$$\begin{pmatrix} R & & & \\ & & & \\ R & & & \\ \end{pmatrix}$$

- in der die Reste R unabhängig voneinander für Wasserstoff und mindestens eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen und A für 1, 2 oder 3 Ring-C-Atome stehen, die jeweils zwei Resten R substituiert sind, einer Aldolkondensation unterwirft,
  - (b) das erhaltene Aldolprodukt mit angesäuertem destillierten Wasser neutral wäscht,
  - (c) das gewaschene Aldolprodukt anschließend hydriert, wobei ein Wasserstoffdruck von 20 bar angelegt wird und

## (c) das hydrierte Produkt durch eine fraktionierende Destillation aufreinigt.

Bevorzugt werden als Edukte nicht-aromatische alkylsubstituierte Cycloalkanone eingesetzt, die 5 oder 6 C-Atome im Ring besitzen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden als Cycloalkanone 2,2,4-Trimethylcyclopentanon und/oder 2,2,4-Trimethylcyclohexanon eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Dicyclen zeichnen sich durch ein gutes Spreitvermögen auf der Haut aus. Daher eignen sie sich hervorragend für die Verwendung in kosmetischen oder pharmazeutischen Zubereitungen.

Die erfindungsgemäßen alkylsubstituierten nicht-aromatischen Dicyclen finden Verwendung zur Herstellung stabiler kosmetischer und pharmazeutischer Emulsionen.

Daher sind ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Patentanmeldung kosmetische Zubereitungen enthaltend wenigstens einen alkylsubstituierten Dicyclus gemäß der Formel (I)

in der die Reste R unabhängig voneinander für

20 - Wasserstoff und

**(I)** 

5

10

- mindestens eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen und A für 1,2 oder 3 Ring-C-Atome steht, die jeweils mit zwei Resten R substituiert sind.

Besonders bevorzugt sind hierbei kosmetische Zubereitungen, die als alkylsubstituierten nicht-25 aromatischen Dicyclus ein Hexamethyldicyclopentan der Formel (III) und/oder ein Hexamethyldicyclohexan der Formel (IV) enthalten.

Bevorzugt enthalten die kosmetischen Zubereitungen die alkylsubstituierten nicht-aromatischen Dicyclen in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.% in bezug auf die Gesamtzusammensetzung. Sie werden bevorzugt in den kosmetischen Zubereitungen als Emollients oder Rückfetter verwendet, finden jedoch auch Verwendung als Schmiermittel oder als Lösungsvermittler in pharmazeutischen Zubereitungen.

Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen um Formulierungen zur Körperpflege, z. B. Cremes, Milchen, Lotionen, sprühbare Emulsionen, Produkte zur Eliminierung des Körpergeruchs etc. Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich auch in tensidhaltigen Formulierungen wie z. B. Schaum- und Duschbädern, Haarshampoos und Pflegespülungen einsetzen. Je nach Applikationszweck enthalten die kosmetischen Formulierungen eine Reihe weiterer Hilfs- und Zusatzstoffe, wie beispielsweise Tenside, weitere Ölkörper, Emulgatoren, Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Polymere, Siliconverbindungen, Fette, Wachse, Lecithine, Phospholipide, biogene Wirkstoffe, UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Deodorantien, Antitranspirantien, Antischuppenmittel, Filmbildner, Quellmittel, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Tyrosinaseinhibitoren (Depigmentierungsmittel), Hydrotrope, Solubilisatoren, Konservierungsmittel, Parfümöle, Farbstoffe etc., die nachstehend exemplarisch aufgelistet sind.

## **Tenside**

5

10

15

20

25

Als oberflächenaktive Stoffe können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere bzw. zwitterionische Tenside enthalten sein. In tensidhaltigen kosmetischen Zubereitungen, wie beispielsweise Duschgelen, Schaumbädern, Shampoos etc. ist vorzugsweise wenigstens ein anionisches Tensid enthalten. Der Anteil der Tenside liegt hier üblicherweise bei etwa 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 25 und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%.

Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate. Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate,  $\alpha$ -Methylestersulfonate. Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Fettsäureethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Monound Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylqlutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucoronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen, wie beispielsweise das Dimethyldistearylammoniumchlorid, und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten auf diesem Gebiet verwiesen. Typische Beispiele für besonders geeignete milde, d. h. besonders hautverträgliche Tenside sind Fettalkoholpolyglycolethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, α-Olefinsulfonate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine, Amphoacetale und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

## Ölkörper

5

10

15

20

25

30

Körperpflegemittel, wie Cremes, Lotionen und Milchen, enthalten üblicherweise eine Reihe weiterer Ölkörper und Emollients, die dazu beitragen, die sensorischen Eigenschaften weiter zu optimieren.

Die Olkörper sind üblicherweise in einer Gesamtmenge von 1 – 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 – 25 Gew.-% und inbesondere 5 – 15 Gew.-% enthalten. Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C6-C22-Fettsäuren mit linearen oder verzweigten C6-C22-Fettalkoholen bzw. Ester von verzweigten C6-C13-Carbonsäuren mit linearen oder verzweigten C6-C22-Fettalkoholen, wie z. B. Myristylmyristat, Myristylpalmitat, Myristylstearat, Myristylisostearat, Myristyloleat, Myristylbehenat, Myristylerucat, Cetylmyristat, Cetylpalmitat, Cetylstearat, Cetylisostearat, Cetyloleat, Cetylbehenat, Stearylmyristat, Stearylpalmitat, Stearylstearat, Stearylisostearat, Cetylerucat, Stearyloleat, Stearylbehenat, Stearylerucat, Isostearylmyristat, Isostearylpalmitat, IsostearyIstearat, Isostearylisostearat, Isostearyloleat, Isostearylbehenat, Isostearyloleat, Oleylmyristat, Oleylpalmitat, OleyIstearat, Oleylisostearat, Oleyloleat, Oleylbehenat, Oleylerucat, Behenylmyristat, Behenylpalmitat, Behenylstearat, Behenylisostearat, Behenyloleat, Behenylbehenat, Behenylerucat, Erucylmyristat, Erucylpalmitat, Erucylstearat, Erucylisostearat, Eru-cyloleat, Erucylbehenat und Erucylerucat. Daneben eignen sich Ester von linearen C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von C<sub>18</sub>-C<sub>38</sub>-Alkylhydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C6-C22-Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z. B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C6-C10-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, Ester von C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C2-C12-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Fettalkoholcarbonate, wie z. B. Dica-prylyl Carbonate (Cetiol® CC), Guerbetcarbonate auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 C Atomen, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoholen (z. B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, wie z. B. Dicaprylyl Ether (Cetiol® OE), Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle (Cyclomethicone, Siliciummethicontypen u.a.) und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. wie Squalan, Squalen oder Dialkylcyclohexane in Betracht.

5

10

15

20

30

## Emulgatoren

Als Emulgatoren kommen beispielsweise nicht-ionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

5

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe sowie Alkylamine mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest
- 10 > Alkyloligoglykoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga
  - > Anlagerungsprodukte von 1 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl
  - Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl
  - ➤ Partialester von Glycerin und/oder Sorbitan mit ungesättigten, linearen oder gesättigten, verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid
  - Partialester von Polyglycerin (durchschnittlicher Eigenkondensationsgrad 2 bis 8), Polyethylenglycol (Molekulargewicht 400 bis 5000), Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Zuckeralkoholen (z. B. Sorbit), Alkylglucosiden (z. B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucosiden (z. B. Cellulose) mit gesättigten und/oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Hydroxycarbonsäuren mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie deren Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylenoxid
- 25

20

15

- Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin
- Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze
- > Wollwachsalkohole
- > Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate
- 30 > Block-Copolymere z. B. Polyethylenglycol-30 Dipolyhydroxystearate
  - Polymeremulgatoren, z. B. Pemulen-Typen (TR-1,TR-2) von Goodrich
  - Polyalkylenglycole sowie
  - Glycerincarbonat.

## Ethylenoxidanlagerungsprodukte

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

10

15

20

5

## Sorbitanester

Als Sorbitanester kommen Sorbitanmonoisostearat, Sorbitansesquiisostearat, Sorbitandiisostearat, Sorbitantriisostearat, Sorbitanmonooleat, Sorbitansesquioleat, Sorbitandierucat, Sorbitantrierucat, Sorbitantrioleat, Sorbitanmonoricinoleat, Sorbitansesquiricinoleat, Sorbitandiricinoleat, Sorbitantriricinoleat, Sorbitanmonohydroxystearat, Sorbitansesquihydroxystearat, Sorbitandihydroxystearat, Sorbitantrihydroxystearat, Sorbitanmonotartrat, Sorbitansesquitartrat, Sorbitandicitrat, Sorbitantricitrat, Sorbitantritartrat, Sorbitanmonocitrat, Sorbitansesquicitrat, Sorbitandicitrat, Sorbitantricitrat, Sorbitanmonomaleat, Sorbitansesquimaleat, Sorbitandimaleat, Sorbitantrimaleat sowie deren technische Gemische. Ebenfalls geeignet sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 30,

vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an die genannten Sorbitanester.



30

## <u>Polyglycerinester</u>

Typische Beispiele für geeignete Polyglycerinester sind Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (Dehymuls® PGPH), Polyglycerin-3-Diisostearate (Lameform® TGI), Polyglyceryl-4 Isostearate (Isolan® GI 34), Polyglyceryl-3 Oleate, Diisostearoyl Polyglyceryl-3 Diisostearate (Isolan® PDI), Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate (Tego Care® 450), Polyglyceryl-3 Beeswax (Cera Bel-ina®), Polyglyceryl-4 Caprate (Polyglycerol Caprate T2010/90), Polyglyceryl-3 Cetyl Ether (Chimexane® NL), Polyglyceryl-3 Distearate (Cremophor® GS 32) und Polyglyceryl Polyricinoleate (Admul® WOL 1403) Polyglyceryl Dimerate Isostearate sowie deren Gemische. Beispiele für weitere geeignete Polyolester sind die gegebenenfalls mit 1 bis

30 Mol Ethylenoxid umgesetzten Mono-, Di- und Triester von Trimethylolpropan oder Pentaerythrit mit Laurinsäure, Kokosfettsäure, Talgfettsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Behensäure und dergleichen.

## 5 > Anionische Emulgatoren

10

15

20

30

Typische anionische Emulgatoren sind aliphatische Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure sowie Dicarbonsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Azelainsäure oder Sebacinsäure.

## Amphothere und kationische Emulgatoren

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N, N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumgly-cinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosacylamino-propyldimethyl-ammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxy-ethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholy-tische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C8/18-Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische **Tenside** sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopro-pionat und das C<sub>12/18</sub>-Acylsarcosin. Schließlich kommen auch Kationtenside als Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäure-triethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

#### **Fette und Wachse**

5

10

15

20

30

Fette und Wachse werden den Körperpflegeprodukten als Pflegestoffe zugesetzt und auch, um die Konsistenz der Kosmetika zu erhöhen. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, d. h. feste oder flüssige pflanzliche oder tierische Produkte, die im wesentlichen aus gemischten Glycerinestern höherer Fettsäuren bestehen. Auch Fettsäurepartialglyceride, d. h. technische Mono- und/oder Diester des Glycerins mit Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen wie etwa Glycerinmono/dilaurat, -palmitat oder -stearat kommen hierfür in Frage. Als Wachse kommen u. a. natürliche Wachse, wie z. B. Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), Bürzelfett, Ceresin, Ozokerit (Erdwachs), Petrolatum, Paraffinwachse, Mikrowachse; chemisch modifizierte Wachse (Hartwachse), wie z. B. Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte Jojobawachse sowie synthetische Wachse, wie z. B. Polyalkylenwachse und Polyethylenglycolwachse in Frage. Neben den Fetten kommen als Zusatzstoffe auch fettähnliche Substanzen, wie Lecithine und Phospholipide in Frage. Unter der Bezeichnung Lecithine versteht der Fachmann diejenigen Glycero-Phospholipide, die sich aus Fettsäuren, Glycerin, Phosphorsäure und Cholin durch Veresterung bilden. Lecithine werden in der Fachwelt daher auch häufig als Phosphatidylcholine (PC) bezeichnet. Als Beispiele für natürliche Lecithine seien die Kephaline genannt, die auch als Phosphatidsäuren bezeichnet werden und Derivate der 1,2-Diacyl-sn-glycerin-3-phosphorsäuren darstellen. Dem gegenüber versteht man unter Phospholipiden gewöhnlich Mono- und vorzugsweise Diester der Phosphorsäure mit Glycerin (Glycerinphosphate), die allgemein zu den Fetten gerechnet werden. Daneben kommen auch Sphingosine bzw. Sphingolipide in Frage.

## 25 Perigianzwachse

Als Perlglanzwachse kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldisterat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxy-substituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12

bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

## Konsistenzgener und Verdickungsmittel

5

10

15

20

Als weitere Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Aerosil-Typen (hydrophile Kieselsäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethyl- und Hydroxypropylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z. B. Carbopole® und Pemulen-Typen von Goodrich; Synthalene® von Sigma; Keltrol-Typen von Kelco; Sepigel-Typen von Seppic; Salcare-Typen von Allied Colloids), Polyacrylamide, Polymere, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Als besonders wirkungsvoll haben sich auch Bentonite, wie z. B. Bentone® Gel VS-5PC (Rheox) erwiesen, bei dem es sich um eine Mischung aus Cyclopentasiloxan, Disteardimonium Hectorit und Propylencarbonat handelt. Weiter in Frage kommen Tenside, wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingeengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.



## Überfettungsmittel

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

#### 30 Stabilisatoren

Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z. B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. –ricinoleat eingesetzt werden.

## **Polymere**

5

10

15

20

25

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z. B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden. quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie Z. B. **Luviquat®** (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen (Lameguat®L/Grünau). quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie Amodimethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyl-diallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z. B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z. B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z. B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z. B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/ Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmeth-acrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropyl-methacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/ Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

## Siliconverbindungen

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder al-kyl-modifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Simethicone, bei denen es sich um Mischungen aus

Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt.

## **UV-Lichtschutzfilter und Antioxidantien**

5

10

Unter UV-Lichtschutzfaktoren sind beispielsweise bei Raumtemperatur flüssig oder kristallin vorliegende organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z. B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z. B. zu nennen:



- ➢ 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z. B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher
- 4-Aminobenzoesäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethyl-hexylester,
   4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoe-säureamylester
  - ➤ Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäure-propylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene)
  - ➤ Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester
  - ➤ Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon



20

25

- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexyl-ester
- Triazinderivate, wie z. B. 2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl-Triazon oder Dioctyl Butamido Triazone (Uvasorb® HEB)
- > Propan-1,3-dione, wie z. B. 1-(4-tert.Butylphenyl)-3-(4'methoxyphenyl)propan-1,3-dion
- ➤ Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate.

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

30

- > 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze
- ➤ Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzo-phenon-5sulfonsäure und ihre Salze

➤ Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl) benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol® 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Besonders günstige Kombinationen bestehen aus den Derivate des Benzoylmethans,, z. B. 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol® 1789) und 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethyl-hexylester (Octocrylene) in Kombination mit Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester und/oder 4-Methoxyzimtsäurepropylester und/oder 4-Methoxyzimtsäureisoamylester. Vorteilhaft werden derartige Kombinationen mit wasserlöslichen Filtern wie z. B. 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze kombiniert.

Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d. h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z. B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trial-koxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. In Sonnenschutzmitteln werden bevorzugt sogenannte Mikro- oder Nanopigmente eingesetzt. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele

hierfür sind Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B. α-Carotin, β-Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ-Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze. Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester. Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-. Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z. B. pmol bis µmol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z. B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z. B. Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B. γ-Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z. B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z. B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>) Selen und dessen Derivate (z. B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

## **Biogene Wirkstoffe**

5

10

15

20

25

30

1:

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, (Desoxy)Ribonucleinsäure und deren Fragmentierungsprodukte, β-Glucane, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte, wie z. B. Prunusextrakt, Bambaranussextrakt und Vitaminkomplexe zu verstehen.

## Deodorantien und keimhemmende Mittel

Kosmetische Deodorantien (Desodorantien) wirken Körpergerüchen entgegen, überdecken oder beseitigen sie. Körpergerüche entstehen durch die Einwirkung von Hautbakterien auf apokrinen Schweiß, wobei unangenehm riechende Abbauprodukte gebildet werden. Dementsprechend enthalten Deodorantien Wirkstoffe, die als keimhemmende Mittel, Enzyminhibitoren, Geruchsabsorber oder Geruchsüberdecker fungieren.

## 10 > Keimhemmende Mittel

5

15

20

25

30

Als keimhemmende Mittel sind grundsätzlich alle gegen grampositive Bakterien wirksamen Stoffe geeignet, wie z. B. 4-Hydroxybenzoesäure und ihre Salze und Ester, N-(4-Chlorphenyl)-N'-(3,4- dichlorphenyl)harnstoff, 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxy-diphenylether (Triclosan), 4-Chlor-3,5-dimethyl-phenol, 2,2'-Methylen-bis(6-brom-4-chlorphenol), 3-Methyl-4-(1-methylethyl)phenol. 2-Benzyl-4-chlorphenol. 3-(4-Chlorphenoxy)-1,2-propandiol, 3-lod-2propinylbutylcarbamat, Chlorhexidin, 3,4,4'-Trichlorcarbanilid (TTC), antibakterielle Riechstoffe, Thymol, Thymianöl, Eugenol, Nelkenöl, Menthol, Minzöl, Farnesol, Phenoxyethanol, Glycerinmonocaprinat, Glycerinmonocaprylat, Glycerinmonolaurat (GML), Diglycerinmonocaprinat (DMC), Salicylsäure-N-alkylamide wie z. B. Salicylsäure-n-octylamid oder Salicylsäure-n-decylamid.

## Enzyminhibitoren

Als Enzyminhibitoren sind beispielsweise Esteraseinhibitoren geeignet. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Sterolsulfate oder -phosphate, beispielsweise Lanosterin-, Cholesterin-, Campesterin-, Stigmasterin- und Sitosterinsulfat bzw und deren -phosphat, Dicarbonsäuren Ester. wie beispielsweise Glutarsäure. Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester, sowie Zinkglycinat.

#### Geruchsabsorber

5

10

15

20

25

30

Als Geruchsabsorber eignen sich Stoffe, die geruchsbildende Verbindungen aufnehmen und weitgehend festhalten können. Sie senken den Partialdruck der einzelnen Komponenten und verringern so auch ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit. Wichtig ist, dass dabei Parfums unbeeinträchtigt bleiben müssen. Geruchsabsorber haben keine Wirksamkeit gegen Bakterien. Sie enthalten beispielsweise als Hauptbestandteil ein komplexes Zinksalz der Ricinolsäure oder spezielle, weitgehend geruchsneutrale Duftstoffe, die dem Fachmann als "Fixateure" bekannt sind, wie z. B. Extrakte von Labdanum bzw. Styrax oder bestimmte Abietinsäurederivate. Als Geruchsüberdecker fungieren Riechstoffe oder Parfümöle, die zusätzlich zu ihrer Funktion als Geruchsüberdecker den Deodorantien ihre jeweilige Duftnote verleihen. Als Parfümöle seien beispielsweise genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten, Stengeln und Blättern, Früchten, Fruchtschalen, Wurzeln, Hölzern, Kräutern und Gräsern, Nadeln und Zweigen sowie Harzen und Balsamen. Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z. B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labdanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyral, Citronellol, Phenylethylalkohol, α-Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylaceton, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl,

Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, ß-Damascone,

Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romilat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

## 5 > Antitranspirantien

10

20

25

30

Antitranspirantien (Antiperspirantien) reduzieren durch Beeinflussung der Aktivität der ekkrinen Schweißdrüsen die Schweißbildung, und wirken somit Achselnässe und Körpergeruch entgegen. Wässrige oder wasserfreie Formulierungen von Antitranspirantien enthalten typischerweise folgende Inhaltsstoffe:

- > adstringierende Wirkstoffe
- ➢ Ölkomponenten
- ➤ nichtionische Emulgatoren
- 15 ➤ Coemulgatoren
  - > Konsistenzgeber
  - ➤ Hilfsstoffe wie z. B. Verdicker oder Komplexierungsmittel und/oder
  - > nichtwässrige Lösungsmittel wie z. B. Ethanol, Propylenglykol und/oder Glycerin.
  - Als adstringierende Antitranspirant-Wirkstoffe eignen sich vor allem Salze des Aluminiums, Zirkoniums oder des Zinks. Solche geeigneten antihydrotisch wirksamen Wirkstoffe sind z. B. Aluminiumchlorid, Aluminiumchlorhydrat, Aluminiumdichlorhydrat, Aluminiumsesquichlorhydrat und deren Komplexverbindungen z. B. mit Propylenglycol-1,2. Aluminiumhydroxyallantoinat, Aluminiumchloridtartrat, Aluminium-Zirkonium-Trichlorohydrat, Aluminium-Zirkoniumtetrachlorohydrat, Aluminium-Zirkonium-pentachlorohydrat und deren Komplexverbindungen z. B. mit Aminosäuren wie Glycin. Daneben können in Antitranspirantien übliche öllösliche und wasserlösliche Hilfsmittel in geringeren Mengen enthalten sein.

Solche öllöslichen Hilfsmittel können z. B. sein:

- > entzündungshemmende, hautschützende oder wohlriechende ätherische Öle
- synthetische hautschützende Wirkstoffe und/oder
- > öllösliche Parfümöle.

Übliche wasserlösliche Zusätze sind z. B. Konservierungsmittel, wasserlösliche Duftstoffe, pH-Wert-Stellmittel, z. B. Puffergemische, wasserlösliche Verdickungsmittel, z. B. wasserlösliche natürliche oder synthetische Polymere wie z. B. Xanthan-Gum, Hydroxyethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon oder hochmolekulare Polyethylenoxide.

5

10

#### Filmbildner

Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen.

## Antischuppenwirkstoffe

Als Antischuppenwirkstoffe kommen Pirocton Olamin (1-Hydroxy-4-methyl-6-(2,4,4-trimythylpentyl)2-(1H)-pyridinonmonoethanolaminsalz), Baypival® (Climbazole), Ketoconazol®, (4-Acetyl-1-{-4-[2-(2.4-dichlorphenyl) r-2-(1H-imidazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxylan-c-4-ylmethoxyphenyl}piperazin, Ketoconazol, Elubiol, Selendisulfid, Schwefel kolloidal, Schwefelpolyehtylenglykolsorbitanmonooleat, Schwefelrizinolpolyehtoxylat, Schwfel-teer Destillate, Salicylsäure (bzw. in Kombination mit Hexachlorophen), Undexylensäure Monoethanolamid Sulfosuccinat Na-Salz, Lamepon® UD (Protein-Undecylensäurekondensat), Zinkpyrithion, Aluminiumpyrithion und Magnesiumpyrithion / Dipyrithion-Magnesiumsulfat in Frage.



#### Quellmittel

25

Als Quellmittel für wässrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen.

## Insekten-Repellentien

30

Als Insekten-Repellentien kommen beispielsweise N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder 3-(N-n-Butyl-N-acetyl-amino)-propionic acid-ethyl ester), welches unter der Bezeichnung Insect Repellent<sup>®</sup> 3535 von der Merck KGaA vertrieben wird, sowie Butylacetylaminopropionate in Frage.

## Selbstbräuner und Depigmentierungsmittel

Als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyaceton. Als Tyrosinhinbitoren, die die Bildung von Melanin verhindern und Anwendung in Depigmentierungsmitteln finden, kommen beispielsweise Arbutin, Ferulasäure, Kojisäure, Cumarinsäure und Ascorbinsäure (Vitamin C) in Frage.

## Hydrotrope

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein. Typische Beispiele sind:

15

5

- Glycerin
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton
- 20 ➤ technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%
  - Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit
  - ➤ Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid
  - > Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit
  - Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose
  - > Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin
  - ➤ Dialkoholamine, wie Diethanolamin oder 2-Amino-1,3-propandiol.

30

25

## Konservierungsmittel

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die unter der Bezeichnung Surfacine® bekannten

Silberkomplexe und die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen.

#### Parfümöle und Aromen

5

10

15

20

25

30

Als Parfümöle seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzyl-salicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z. B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyral, Citronellol, Phenylethylalkohol, α-Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylaceton, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β-Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als Aromen kommen beispielsweise Pfefferminzöl, Krauseminzöl, Anisöl, Sternanisöl, Kümmelöl, Eukalyptusöl, Fenchelöl, Citronenöl, Wintergrünöl, Nelkenöl, Menthol und dergleichen in Frage.

## Farbstoffe

5

10

15

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden. Beispiele sind Kochenillerot A (C.I. 16255), Patentblau V (C.I.42051), Indigotin (C.I.73015), Chlorophyllin (C.I.75810), Chinolingelb (C.I.47005), Titandioxid (C.I.77891), Indanthrenblau RS (C.I. 69800) und Krapplack (C.I.58000). Als Lumineszenzfarbstoff kann auch Luminol enthalten sein. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

## Erfindungsgemäße Beispiele

## Beispiel 1: Verfahren zur Herstellung von Hexamethyldicyclopentan

## 5 Aldolreaktion

200 g (1,59 mol) Trimethylcyclopentanon wurden mit 13,6 g Kaliumhydroxid (fest) versetzt und unter Rühren auf 150 °C erhitzt. Nach Entfernung von insgesamt 4,3 g Reaktionswasser über 3 Stunden wurden 147,5 g einer rot-braunen Substanz erhalten, die mit 200 ml angesäuertem destillierten Wasser neutral gewaschen wurden. Die nach Wäsche verbliebenen 145 g Produktgemisch bestanden laut GC-Analyse zu 13 % aus Edukt und zu 86 % aus ungesättigtem Keton und wurden über eine fraktionierende Destillation getrennt.

# Hydrierung

10

15

25

30

100 g α,β-ungesättigtes Keton wurden mit 4,4 Gew.% eines nickelhaltigen Hydrierkatalysators (Nysofact 101 IQ) versetzt und auf 245 °C aufgeheizt. Dabei wurde 10 Stunden lang ein Wasserstoffdruck von 20 bar angelegt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und das so erhaltende Gemisch (90 g) durch fraktionierende Destillation aufgereinigt. Man erhält das Hexamethyldicyclopentan in 99 %iger Reinheit.

## 20 Beipiel 2: Verfahren zur Herstellung von Hexamethyldicyclohexan

## Aldolreaktion

500 g (3,57 mol) 3,3,5-Trimethylcyclohexanon werden mit 25 g KOH (fest) versetzt. Das Gemisch wird unter Rühren für 3 Stunden auf 165 °C erhitzt. Nach Reaktionsende wird das Gemisch mit Wasser (mit Salzsäure angesäuert) neutral gewaschen und destillativ von nicht umgesetzen Edukt, Wasser und Schwersiedern getrennt.

## Hydrierung

100 g α,β-ungesättigtes Keton wurden mit 4,4 Gew.% eines nickelhaltigen Hydrierkatalysators (Nysofact 101 IQ) versetzt und auf 245 °C aufgeheizt. Dabei wurde 10 Stunden lang ein Wasserstoffdruck von 20 bar angelegt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und das so erhaltende Gemisch (90 g) durch fraktionierende Destillation aufgereinigt. Man erhält das Hexamethyldocyclohexan in 99 % Reinheit.

# Beipiel 3: Verfahren zur Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens

In ein 250 mL Becherglas (hohe Form) wurden 5 g der zu prüfenden Ölkomponente und 95 g

Ethanol eingewogen und auf 20°C temperiert. Durchmischung dieser Lösung erfolgte mit einem 30 mm Rührfisch auf der Magnetrührplatte bei ca 300 U/min. Mit Hilfe eines Dosimaten wurde nun destilliertes Wasser zugegeben, bis eine deutliche Trübung mindestens 10 s bestehen blieb.

Ölkomponente	Wasseraufnahmevermögen
Hexamethyldicyclopentan gemäß Formel (III)	53 g
Hexamethyldicyclohexan gemäß Formel (IV)	9 g
Cetiol S	4 g
Diethylhexylcyclohexane	
Eutanol G	28 g
Octyldodecanol	
Eutanol G16	42 g
Hexyldecanol	

10

Beipiel 4: Kosmetische Zubereitung A

Zusammensetzung A / INCI-Bezeichnung	Mengenangaben in Gew.%
Eumulgin B2	2
Ceteareth-20	
Lanette O	5
Cetearyl Alcohol	
Hexamethyldicyclohexan gemäß Formel IV	16
Glycerin (99,5 %)	3
Wasser	73,85
Formalin (37 %)	0,15

Emulsion A war über 3 Monate bei den folgenden Temperaturen stabil: -5 °C, Raumtemperatur und 15 40 °C.

Beispiel 5: Kosmetische Zubereitung B

Zusammensetzung B / INCI-Bezeichnung	Mengenangaben in Gew.%
Dehymuls PGPH	5
Polyglyceryl-2-Dipolyhydroxystearate	
Hexamethyldicyclohexan gemäß Formel IV	20
Glycerin (99,5 %)	5
MgSO <sub>4</sub> x 7 H <sub>2</sub> O	1
Wasser	69,85
Formalin (37 %)	0,15

Emulsion B war über 3 Monate bei den folgenden Lagerungstemperaturen stabil: -5 °C, Raumtemperatur, 40 °C, 45 °C und 50 °C.



## **Patentansprüche**

1. Kosmetische Zubreitungen enthaltend wenigstens einen alkylsubstituierten nichtaromatischen Dicyclus gemäß der Formel (I)

**(l)** 

5

in der die Reste R unabhängig voneinander für

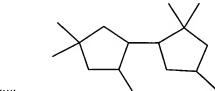
10 - Wasserstoff und

- mindestens eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen und A für 1,2 oder 3 Ring-C-Atome steht, die jeweils mit zwei Resten R substituiert sind.

Kosmetische Zubereitung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als

alkylsubstituierten nicht-aromatischen Dicyclus ein Hexamethyldicyclopentan der Formel (III)

15

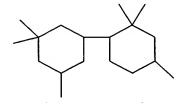


(III)

enthält.

20

3. Kosmetische Zubereitung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als alkylsubstituierten nicht-aromatischen Dicyclus ein Hexamethyldicyclohexan der Formel (IV)



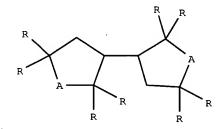
(IV)

enthält.

4. Kosmetische Zubereitung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie die alkylsubstituierten nicht-aromatischen Dicyclen in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.% enthalten.



5. Alkylsubstituierte nicht-aromatische Dicyclen mit der Struktureinheit der allgemeinen Formel (I)



**(l)** 

in der die Reste R unabhängig voneinander für

- Wasserstoff und

6

- mindestens eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen
   und A für 1, 2 oder 3 Ring-C-Atome steht, die jeweils mit zwei Resten R substituiert sind.
- 6. Alkylsubstituierte nicht-aromatische Dicyclen gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie 5 oder 6 C-Atome im Ring besitzen.

20

- Alkylsubstituierte nicht-aromatische Dicyclen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Hexamethyldicyclopentanon oder ein Hexymethyldicyclohexanon handelt.
- 25 8. Verfahren zur Herstellung von alkylsubstituierten nicht-aromatischen Dicyclen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man

(a) nicht-aromatische alkylsubstituierte Cycloalkanone der allgemeinen Formel (II)

$$(II)$$

5

10

15

25

in der die Reste R unabhängig voneinander für Wasserstoff oder mindestens eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen und A für 1, 2 oder 3 Ring-C-Atome stehen, die jeweils zwei Resten R substituiert sind, einer Aldolkondensation unterwirft,

- (b) das erhaltene Aldolprodukt mit angesäuertem destillierten Wasser neutral wäscht,
- (c) das gewaschene Aldolprodukt anschließend hydriert, wobei ein Wasserstoffdruck von 20 bar angelegt wird und
- (d) das hydrierte Produkt durch eine fraktionierende Destillation aufreinigt.
- Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Cycloalkanone mit 5 oder
   6 C-Atomen im Ring einsetzt.
- Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß
  als Cycloalkanon 2,2,4-Trimethyldicyclopentanon oder 2,2,4-Trimethyldicyclohexanon
  eingesetzt wird.
- 11. Verwendung von alkylsubstituierten nicht-aromatischen Dicyclen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 5 bis 7 in kosmetischen Zubereitungen.
- 12. Verwendung von alkylsubstituierten nicht-aromatischen Dicyclen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 5 bis 7 als Emollient.
- 13. Verwendung von alkylsubstituierten nicht-aromatischen Dicyclen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 5 bis 7 als Rückfetter.

- 14. Verwendung von alkylsubstituierten nicht-aromatischen Dicyclen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 5 bis 7 als Schmiermittel.
- 15. Verwendung von alkylsubstituierten nicht-aromatischen Dicyclen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 5 bis 7 als Lösungsvermittler in pharmazeutischen Zubereitungen.

5

## Zusammenfassung

Vorgeschlagen werden kosmetische Zubreitungen enthaltend wenigstens einen alkylsubstituierten nicht-aromatischen Dicyclus gemäß der Formel (I)

5

**(l)** 



in der die Reste R unabhängig voneinander für

- Wasserstoff und

10

- mindestens eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen und A für 1,2 oder 3 Ring-C-Atome steht, die jeweils mit zwei Resten R substituiert sind und Verfahren zur Herstellung von alkylsubstituierten nicht-aromatischen Dicyclen.